doi:10.13866/j.azr.2019.02.28

基于降水化学的渭南地区城乡大气污染差异探析①

卢爱刚[1]，刘　晖[2]
（1. 陕西省河流湿地生态与环境重点实验室/渭南师范学院农商学院，陕西 渭南　714000；
2. 南京大学地理与海洋科学学院，江苏 南京　210023）

摘　要：根据渭南城区和乡村地区2013年6月至2014年9月采集的降水样品中主要离子浓度的测试结果，运用趋势分析法分析了两地降水中常量无机离子的化学特征，并结合富集因子法及端源贡献法探究其来源。结果表明：受人类活动影响，城区降水离子总浓度平均值(775.59 μeq·L^{-1})远高于乡村(383.60 μeq·L^{-1})，两地主要阳离子均为Ca^{2+}和NH_4^+，分别占阳离子总量的80.05%和89.82%；主要阴离子均为SO_4^{2-}和NO_3^-，分别占阴离子总量的93.54%和92.51%。城区降水中各离子浓度为：Ca^{2+}>NH_4^+>SO_4^{2-}>NO_3^->Na^+>K^+>Mg^{2+}>Cl^->F^->NO_2^-，乡村为：NH_4^+>SO_4^{2-}>Ca^{2+}>NO_3^->Mg^{2+}>Cl^->Na^+>K^+>F^->NO_2^-。受排放源、降雨量和气象要素等影响，研究区降水总离子浓度表现出明显的季节差异，均为冬季>秋季>春季>夏季。经定量探源分析，城区和乡村降水中总离子浓度均受到人为源影响，其中两地降水中的NH_4^+和F^-均来自人为源，SO_4^{2-}和NO_3^-的95%以上由人为源贡献，Mg^{2+}和K^+均以非海盐源为主，且城区的非海盐源略大于乡村。城区Na^+主要由非海盐源贡献，而乡村的Na^+主要来自海盐源。

关键词：降水化学；贡献率；人为源；大气污染；城乡差异；渭南地区

随着社会经济不断发展，大气质量问题成为人们不断关注的热点之一。大气降水通过云内雨除和云下冲刷两个过程，可以有效地清除大气中的悬浮颗粒物和气体污染物[1-2]，在净化大气环境的同时，其本身的化学特性也发生了相应改变，因此降水的化学组分及其时空变化特征在一定程度上能够反映区域大气环境质量状况及其污染物迁移影响机制，是监测和评价当地大气质量现状的有效手段之一[3]。由于自然条件的差异和人类活动的影响，不同区域降水离子组成具有不同特点，已有学者对北京[4]、上海[5]等地市区和郊区的降水离子进行了对比研究，结果表明，受产业分布、道路密度、土地利用方式等影响，不同地区大气污染物成分和含量也存在着较大时空差异。

渭南地区地处关中平原东部渭河下游，是关中平原城市群较为重要的城市之一，具有一定的区域代表性。目前，对渭南地区的降水化学研究主要集中在受人类活动影响较大的渭南城区[6-8]，而对渭南地区周边乡村鲜有涉及。城市地区和乡村地区降水组分的比较分析，能够更加准确全面地反映区域内大气降水化学状况。因此，本研究通过测定渭南城区（临渭区）和乡村（韩城薛村）降水中的NH_4^+、Ca^{2+}、Na^+、K^+、Mg^{2+}、SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-、F^-、NO_2^-等10种常量无机离子浓度，采用趋势分析法、富集因子法及端源贡献法研究两地降水中离子组分特征，分析比较两者化学特征的异同，探讨可能的影响原因，计算各端源贡献率，以期为渭南地区大气污染的防治工作提供基础理论依据。

1　采样与方法

1.1　研究区及采样点

渭南地区位于秦岭北麓，属于暖温带半湿润半干旱大陆性季风气候，冬季晴冷干燥，夏季炎热多雨，四季分明，年平均气温12~14 ℃，年降雨量约600 mm，年日照2 200~2 500 h，无霜期199~255 d，气候条件优越，有利于农业发展。渭南地区地貌在大尺度上属于盆地，地势南北高，中间低，东西较为开阔，渭河横贯中部，黄土台塬与洪积扇地貌相间

① **收稿日期：**2018-06-27；**修订日期：**2018-11-02
基金项目：国家自然科学基金(41171061,41121001)；陕西省自然科学基础研究重点项目(2015JZ008)；陕西省教育厅科学研究计划项目(11JK0742)；陕西省教育厅重点项目(17JS038)
作者简介：卢爱刚(1968-)，男，教授，博士，主要从事全球变化区域响应研究. E-mail：lagx1088@163.com

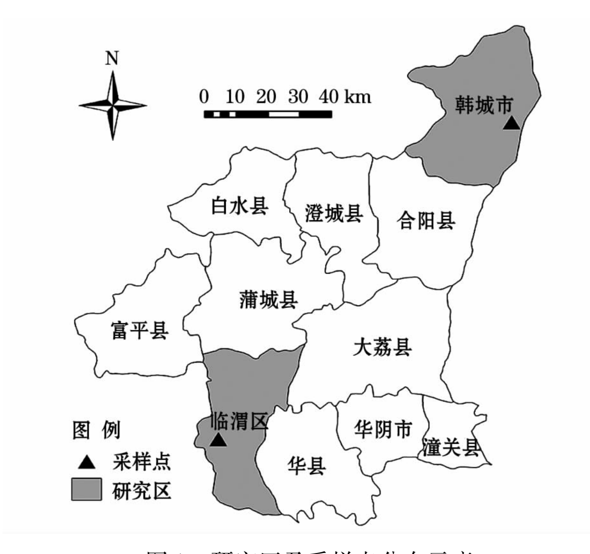


图 1 研究区及采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling sites in the study area

排布。产业结构主要以农业种植业等第一产业为主,工业基础较为薄弱,旅游业和服务业处于发展阶段。

城区采样点设于渭南市临渭区渭南师范学院河州花园 4 号楼 11 层天台,海拔 413 m,位于 109°29′E、34°29′N。乡村采样点位于渭南地区韩城市昝村镇薛村,海拔 387 m,地理位置 110°30′E、35°31′N (图 1)。

1.2 采样及分析

2013 年 6 月至 2014 年 9 月连续收集了 77 个有效降水样品,其中城区采样点收集到有效降水样品 52 个,乡村采样点收集到有效降水样品 25 个。样品的采集与保存严格按照国家标准 GB 13580.2 – 1992《大气降水样品的采集与保存》规范执行。采样点远离局部污染源,且四周无遮挡降水的高大树木和建筑物。本研究使用一次性无色聚乙烯塑料袋采样,可以确保观测质量[9],每逢降雨取出套于聚乙烯塑料桶内放于固定位置,一次降水事件后将样品收集到经前处理至合格的聚乙烯采样瓶中,如遇连续降水则每 24 h 回收 1 次样品。积雪样品则等降雪事件结束后,24 h 内拨开表层雪用聚乙烯采样瓶采集。

样品选用孔径为 0.45 μm 的有机微孔滤膜作为过滤介质,使用前将滤膜放入去离子水中浸泡 24 h,并用去离子水洗涤数次之后,再进行过滤操作,之后将滤液装入干燥洁净的聚乙烯塑料瓶中。之后样品以 4 ℃冰冻保存并以冷冻状态运抵中国科学院西北生态环境资源研究院冰冻圈国家重点科学实验室,测定 NH_4^+、Ca^{2+}、Na^+、K^+、Mg^{2+}、SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-、F^-、NO_2^- 等 10 种常量离子浓度。阳离子用 DX – 600 型离子色谱仪测定,阴离子用 ICS – 2500 型离子色谱仪测定。样品所用标准为:国家标准物质中心购买的标准溶液。空白和标准所用超纯水为:美国 Millipore 公司 18.2 MΩ 的超纯水,仪器测试精度可达 $\mu g \cdot L^{-1}$。离子浓度均采用当量浓度表示。

1.3 研究方法

为了分析降水中离子的主要影响因素,采用富集因子(enrichment factor,EF)法估算降水中离子的来源。富集因子法从 20 世纪 70 年代提出到现在,经过 30 多年的发展,已经应用到识别和表示诸如大气、降水、土壤、湖泊沉积物等系统中元素的自然来源和人为来源,该方法是通过比较研究对象和参照物质中的离子比率评价元素相对于参考元素被富集的程度[10-11],来判断离子的来源。富集因子法对样品要求不高,且不需要模型,是一种简单易行的方法,因此目前已被众多学者广泛应用。降水中的离子成分主要来自于陆源(人为源、土壤岩石风化)和海洋源(海盐气溶胶),由于来源成分稳定且较为单一,因此一般可以用 Na^+、Cl^-、Ca^{2+} 离子来作为指示剂。该方法最早由学者 Keene 等[12]提出,肖辉等[13]在其基础上总结出更为合理的海盐源指示剂选取方法:

(1) $[Cl^-/Na^+]_{rain} \geq 1.165_{sea}$ 且 $[Mg^{2+}/Na^+]_{rain} \geq 0.227_{sea}$ 时,则选用 Na^+ 作为海盐源指示剂;

(2) $[Na^+/Cl^-]_{rain} \geq 0.859_{sea}$ 且 $[Mg^{2+}/Cl^-]_{rain} \geq 0.195_{sea}$ 时,则选用 Cl^- 作为海盐源指示剂;

(3) $[Na^+/Mg^{2+}]_{rain} \geq 4.403_{sea}$ 且 $[Cl^-/Mg^{2+}]_{rain} \geq 5.126_{sea}$ 时,则选用 Mg^{2+} 作为海盐源指示剂。

依据上述规则,选取合适的海盐源指示剂。城区降水中 $[Na^+]/[Cl^-]=4.117$,$[Mg^{2+}]/[Cl^-]=1.776$,乡村降水中 $[Na^+]/[Cl^-]=0.908$,$[Mg^{2+}]/[Cl^-]=1.687$,均符合原则(2)($[Na^+/Cl^-]rain \geq 0.859_{sea}$ 且 $[Mg^{2+}/Cl^-]_{rain} \geq 0.195_{sea}$),因此均选 Cl^- 作为海盐源示踪离子。

此外,由于 Ca 元素大量存在于地壳中,是一种亲石性元素,成分不易改变,因此常用来作为陆地源

的参照元素[10]。富集因子 *EF* 计算公式如下:

$$EF_{sea}=\frac{[X/Cl^-]_{rain}}{[X/Cl^-]_{sea}};\quad EF_{crust}=\frac{[X/Ca^{2+}]_{rain}}{[X/Ca^{2+}]_{crust}} \quad (1)$$

式中:X 为降水离子成分,海水中[X/Cl^-]参考 Keene 等[12]的研究结果,土壤中[X/Ca^{2+}]参考 Taylor[14]的研究结果。

端源贡献法可以在富集因子法的基础上进一步量化计算海盐源、地壳源和人为源对研究区降水中各离子组分的贡献大小,参考 Anatolaki 等[15]和 Ahmed 等[16]的研究方法,假设 Cl^- 全部来源于海洋,而 Ca^{2+} 全部由地壳源贡献,采用如下公式计算:

$$SSF\%=100(X/Cl^-)_{sea}/(X/Cl^-)_{rain} \quad (2)$$

$$CF\%=100(X/Ca^{2+})_{crust}/(X/Ca^{2+})_{rain} \quad (3)$$

$$AF\%=100-SSF\%-CF\% \quad (4)$$

式中:*SSF* 代表海盐来源;*CF* 代表地壳来源;*AF* 代表人为活动来源;X 表示要计算的降水离子组分。

2 结果与讨论

2.1 降水离子浓度基本特征分析

从表 1 可以看出,城区降水离子总浓度平均值为 775.59 $\mu eq\cdot L^{-1}$,乡村降水离子总浓度平均值为 383.60 $\mu eq\cdot L^{-1}$。离子浓度大小与离子在大气中污染程度成正相关关系[4],城区降水离子总浓度平均值是乡村的 2.02 倍,说明城区中城市交通、建筑施工、化工生产等一系列高强度的人为活动使其大气污染水平高于乡村。城区和乡村降水中的 NO_2^- 检出率分别为 59.61% 和 8%,且浓度较低,平均值分别为 0.62 $\mu eq\cdot L^{-1}$ 和 0.08 $\mu eq\cdot L^{-1}$,这是由于 NO_2^- 在自然界的存在状态极不稳定,易被氧化为 NO_3^-。另外,从表 1 可以得知,城区和乡村降水中各离子浓度分别为:$Ca^{2+}>NH_4^+>SO_4^{2-}>NO_3^->Na^+>K^+>Mg^{2+}>Cl^->F^->NO_2^-$ 和 $NH_4^+>SO_4^{2-}>Ca^{2+}>NO_3^->Mg^{2+}>Cl^->Na^+>K^+>F^->NO_2^-$,$\sum_{阳}/\sum_{阴}$ 的比值分别为 2.22 和 2.03,这说明样品中未测定的 CO_3^{2-}、HCO_3^-、PO_4^{3-} 及低分子有机酸在渭南地区和乡村的降水中均占有相当比重。从图 2 可以看出,城区和乡村的主要阳离子是 Ca^{2+} 和 NH_4^+,分别占阳离子总量的 80.05% 和 89.82%;主要阴离子是 SO_4^{2-} 和 NO_3^-,分别占阴离子总量的 93.54% 和 92.51%。

表 1 降水离子组分分析结果

Tab. 1 Analyzed results of ion concentrations in rainwater /($\mu eq\cdot L^{-1}$)

	离子	平均值	最大值	最小值	标准差
城区	K^+	33.49	411.39	0.44	89.14
($n=52$)	Ca^{2+}	232.68	1 837.49	2.73	384.04
	Na^+	51.17	659.90	0.40	127.64
	Mg^{2+}	22.08	122.65	0.66	30.36
	NH_4^+	195.50	686.58	27.50	134.74
	F^-	2.50	11.10	–	2.54
	Cl^-	12.43	64.30	0.62	16.45
	NO_2^-	0.63	3.75	–	0.92
	SO_4^{2-}	172.80	989.56	7.01	227.61
	NO_3^-	52.32	308.39	2.16	55.81
	∑总	775.59	3 822.66	52.86	887.82
农村	K^+	6.31	28.07	0.54	6.48
($n=25$)	Ca^{2+}	80.91	299.10	13.52	64.12
	Na^+	6.97	35.33	0.71	8.11
	Mg^{2+}	12.89	37.56	1.26	9.73
	NH_4^+	150.04	349.58	43.85	73.42
	F^-	1.71	6.59	–	1.46
	Cl^-	7.68	23.49	0.93	5.78
	NO_2^-	0.08	1.16	–	0.27
	SO_4^{2-}	86.58	206.86	31.25	46.53
	NO_3^-	30.44	98.39	4.96	24.05
	∑总	383.61	869.77	97.83	209.62

注:n 为取样个数;– 表示未检出。

2.2 降水离子浓度的时间变化

渭南地区地处我国中部,属于东部季风区,四季分明,按照气象划分法春季(3—5 月)、夏季(6—8 月)、秋季(9—11 月)、冬季(12 月至次年 2 月)比较渭南地区城区和乡村降水离子总浓度和各常量离子的季节差异。从图 3 和图 4 可以看出,城区和乡村降水总离子浓度在季节变化上较为一致,两地秋冬季节降水总离子浓度均明显高于春夏季节,总离子浓度依次为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季。两地降水的各离子浓度在时间分布上存在差异。图 3 显示,城区降水的各离子浓度在一年中随时间变化整体上呈现出先降低后增高的趋势。其中,月平均浓度最高值出现在 11 月的离子有 Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、F^-、SO_4^{2-},Cl^-、NO_2^- 在 10 月最高,NH_4^+、NO_3^- 在 2 月最高。所有离子浓度在 6 月份均出现了一个小的峰值,一方面可能因为 5 月份降水较少(仅 2 场雨),降水对大气颗粒的冲刷作用较弱[2];另一方面,该现象还可能与当地有夏收焚烧秸秆的习惯有关。图 4 显示,乡村降水中各离子浓度在一年中随时间变化均呈现出先降低后增高的趋势,其中月平均浓度

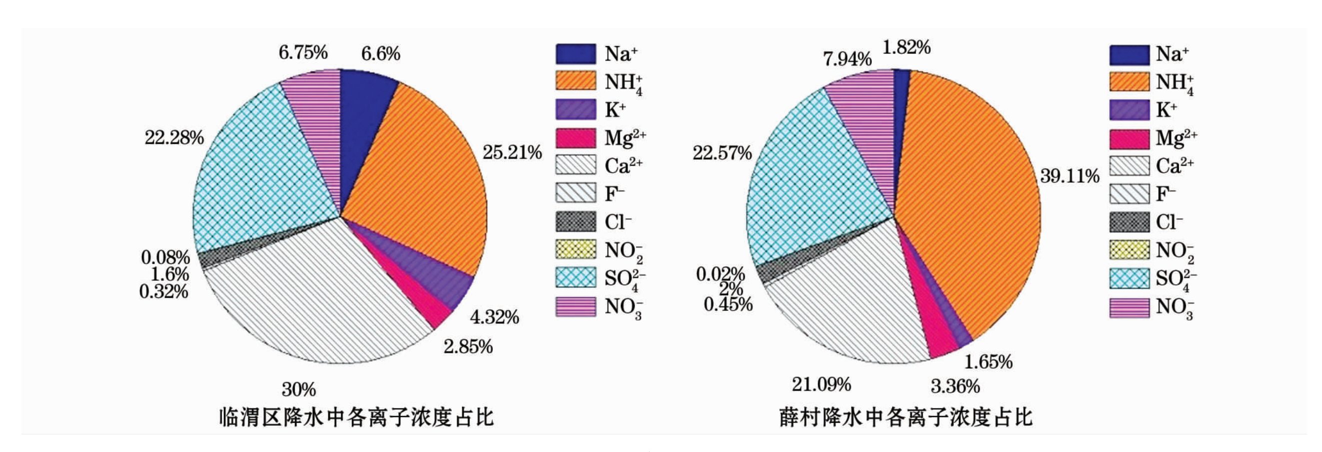


图 2 城区和乡村降水中各离子浓度占比

Fig. 2 Proportions of ions in rainwater at the urban and rural sampling sites

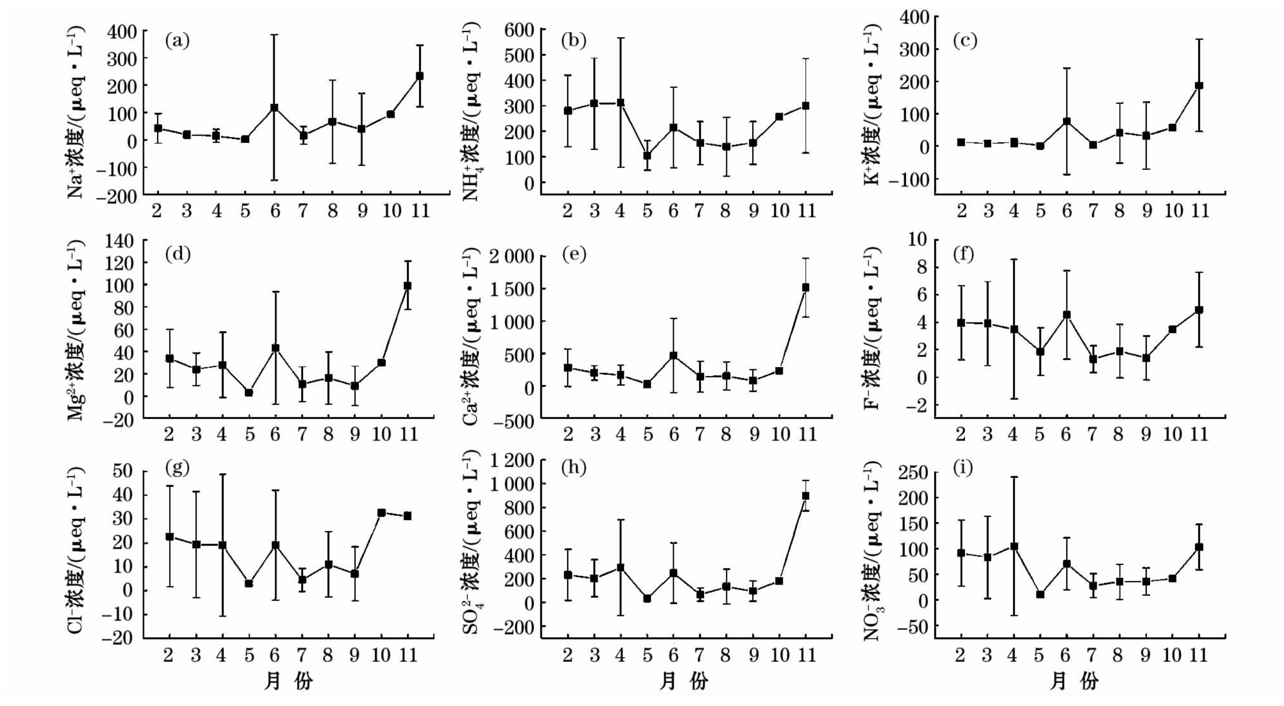


图 3 城区降水各离子浓度随时间的变化趋势

Fig. 3 Monthly variation of ion concentrations in rainwater in urban area

最高值出现在 11 月的离子有 Na^+、Mg^{2+}、NO_3^-，最高值出现在 9 月的离子有 NH_4^+、K^+、F^-、Cl^-、SO_4^{2-}，Ca^{2+} 在 2 月最高，NO_2^- 在 7 月最高。本研究没有监测降雨量，所测浓度为场次平均浓度，并未消除降雨量对降水中离子浓度的大小的影响，因此离子浓度变化幅度较大。

渭南地区城区和乡村降水中总离子浓度均在冬季最高，夏季最低，这是因为研究区所在的渭南地区供暖期为 11 月 15 日至次年 3 月 15 日，冬季对煤的需求高于其他任何季节，在此期间落叶燃烧、燃煤取暖等人为活动向大气中释放和输送了大量的污染物，且冬季大气层结稳定，容易出现逆温，气流的垂直扩散受到遏制，污染物颗粒大量聚集在大气中。其次，冬季植被枯萎导致土地裸露面积增大，土壤扬尘增多，造成 Ca^{2+}、Mg^{2+} 离子在冬季浓度最高。另外，有研究表明，随着降水量的增加，离子浓度通过稀释作用而降低[17]。渭南地区属暖温带半湿润半干旱大陆性季风气候，降水主要集中在春夏季节，秋冬季降水少也是离子总浓度呈现春夏低、秋冬高的季节性变化的一个重要原因。

为进一步了解该区域的降水化学特征，表 2 将研究区降水的离子浓度与我国其他地区进行比较，可以发现，采样期间，渭南地区城区和乡村降水总离子当量浓度均明显高于瓦里关本地站[18]，总体水平

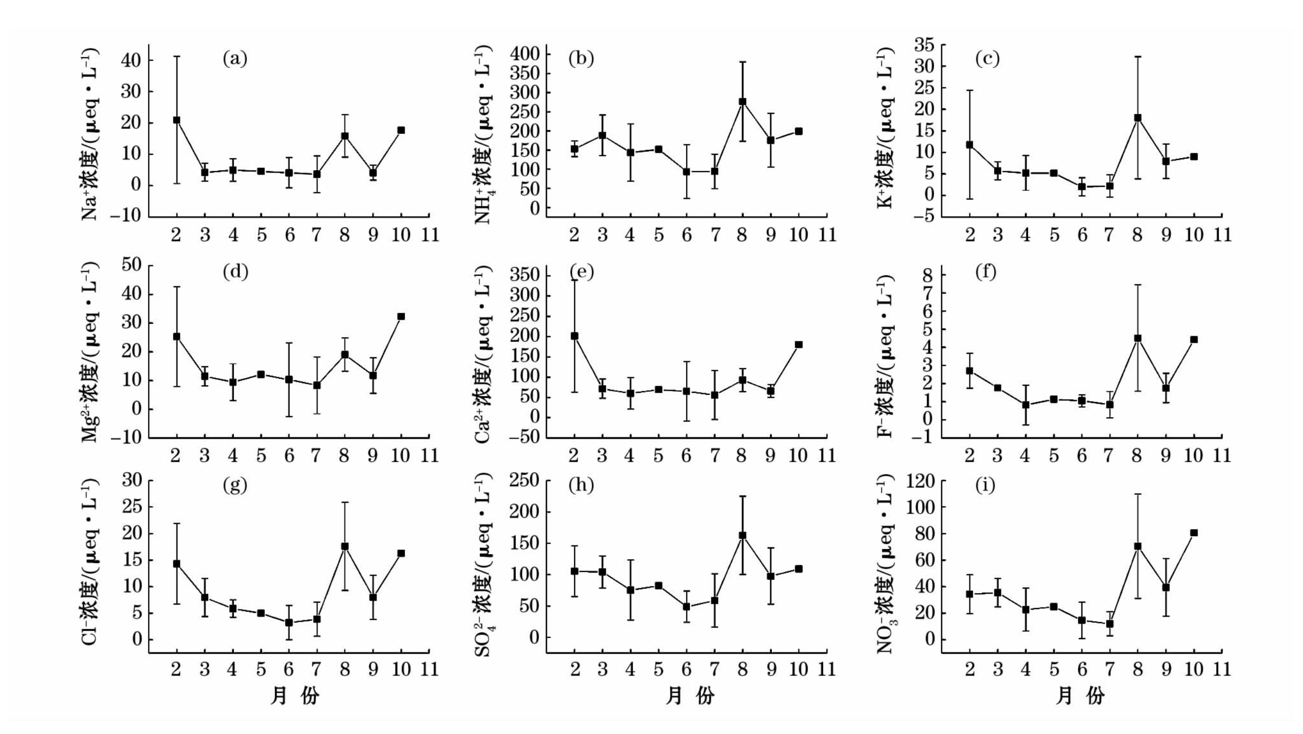


图 4　乡村降水各离子浓度随时间的变化趋势

Fig. 4　Monthly variation of ion concentrations in rainwater in rural area

表 2　降水中各离子浓度与其他地区的比较

Tab. 2　Comparison of ion equivalent concentrations in rainwater between the study area and other regions

地区	研究时段	离子当量浓度/(μeq·L^{-1})								
		K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	NH_4^+	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
城区	2013－06 至 2014－09	33.49	232.68	51.17	22.08	195.50	2.50	12.43	172.80	52.32
乡村	2013－06 至 2014－09	6.31	80.91	6.97	12.89	150.04	1.71	7.68	86.58	30.44
瓦里关[18]	2007—2009	2.59	112.82	23.77	17.77	38.65	–	26.65	46.69	15.30
西安[19]	2010	13.80	425.60	31.30	36.60	229.80	28.70	38.70	489.70	128.80
郑州[20]	2002—2006	37.54	376.60	78.84	93.16	205.22	–	426.56	349.84	88.50
太原[21]	2012	18.70	477.40	34.00	86.70	133.40	25.00	41.10	471.80	93.60
南京[22]	1992—2003	12.10	295.00	23.00	31.70	193.00	–	143.00	242.00	39.60
丽江[23]	1989—2006	3.33	57.00	2.61	7.50	–	–	3.94	32.71	2.58
北京[24]	2014	5.00	65.00	10.00	18.00	240.00	5.00	15.00	162.00	91.00
上海[25]	2014—2015	10.81	113.00	29.70	21.90	54.30	20.40	66.70	92.70	46.14
金华[26]	2004	4.73	47.90	3.45	3.45	81.10	9.05	8.51	95.20	31.20
广州[27]	2005—2006	9.00	130.60	18.00	18.00	–	12.00	21.00	202.20	51.80

与同处西北地区的西安[19]、郑州[20]、太原[21]等相当,略高于南京[22]、丽江[23]等南方城市。这与研究区和南京、丽江等南方城市具有不同的气候条件和能源结构有重要关系。研究区所在的渭南地区降水较南方城市少,对煤炭的消耗量大,各类污染物在大气中积累,因此降水中离子浓度偏高。表 2 还可以看出,研究区两地降水中的 NH_4^+ 浓度均较高,这是由于研究区位于我国大陆中部,西边和北边临近黄土高原,南边面向四川盆地,广泛的农耕活动向该区贡献了大量的 NH_4^+。此外,城区 Na^+ 浓度为 51.17 μeq·L^{-1},高于除郑州外的其他地区,这是因为城区采样点附近的光明化工厂主要生产烧碱(NaOH),化工厂排放的大量废气使城区降水中的 Na^+ 显著偏高。

2.3　离子的来源分析

当 *EF* 值大于 1 时,表示该离子被富集,小于 1 时,则表示该离子被稀释。表 3 和表 4 中,城区和乡村 Ca^{2+} 相对于海水的富集因子(493.61 和 227.24)及 Cl^- 相对于地壳的富集因子(17.10 和 30.65)远高于 1,这验证了选择 Ca^{2+} 作为地壳源指示剂以及

Cl^- 作为海盐源指示剂的正确性。两地的 Na^+ 离子相对海水略有富集,相对土壤被稀释,这可能是由于在远距离传输中 Cl^- 有损耗或者当地存在 Na^+ 的来源。Mg^{2+} 和 K^+ 表现出相似的特点,即相对于海水明显得到了明显的富集,相对于土壤明显被稀释,这说明 Mg^{2+} 和 K^+ 既有海盐源也有一定程度的地壳源。其中,城区 K^+ 的富集程度是乡村的 3.3 倍,说明城区可能存在特殊的 K^+ 贡献源。SO_4^{2-} 和 NO_3^- 相对海水和土壤都明显被富集,说明这两种离子的海洋源和地壳源贡献率都较小,主要是人为源贡献。

表 3 降水中各离子相对于海水的富集因子

Tab. 3 Enrichment factors of ions in rainwater compared with those in seawater

采样点	来源	SO_4^{2+}/Cl^-	NO_3^-/Cl^-	Ca^{2+}/Cl^-	Na^+/Cl^-	Mg^{2+}/Cl^-	K^+/Cl^-
城区	海水	0.104	0.000 017	0.038	0.860	0.195	0.019
	降水	13.901	4.209	18.719	4.117	1.776	2.694
	EF_{sea}	133.66	247 588.24	492.61	4.79	9.11	141.79
乡村	降水	11.273	3.964	10.535	0.908	1.678	0.822
	EF_{sea}	108.39	233 176.47	277.24	1.06	8.61	43.26

表 4 降水中离子相对于地壳的富集因子

Tab. 4 Enrichment factors of ions in rainwater compared with those in the earthcrust

采样点	来源	SO_4^{2+}/Ca^{2+}	NO_3^-/Ca^{2+}	Cl^-/Ca^{2+}	Na^+/Ca^{2+}	Mg^{2+}/Ca^{2+}	K^+/Ca^{2+}
城区	地壳	0.02	0.002 1	0.003 1	0.57	0.56	0.5
	降水	0.743	0.225	0.053	0.220	0.095	0.144
	EF_{soil}	37.15	107.14	17.10	0.39	0.17	0.29
乡村	降水	1.070	0.376	0.095	0.086	0.159	0.078
	EF_{soil}	53.50	179.05	30.65	0.15	0.28	0.16

2.4 不同来源的量化分析

表 5 降水中各离子组分源贡献

Tab. 5 Source contributions of ion compositions in rainwater

离子成分	城区			乡村		
	海盐源	地壳源	人为源	海盐源	地壳源	人为源
SO_4^{2+}	0.75	2.69	96.56	0.93	1.87	97.20
NO_3^-	0.000 4	0.93	99.07	0.000 4	0.56	99.44
Na^+	20.89	79.11	94.71	5.29		
Mg^{2+}	10.98	89.02	11.62	88.38		
K^+	0.71	99.29	2.31	97.69		
Cl^-	100	0	0	100	0	0
Ca^{2+}	0	100	0	0	100	0
F^-	0	0	100	0	0	100
NH_4^+	0	0	100	0	0	100

从表 5 中可以看出,城区和乡村降水中的 NO_3^- 几乎全部来自于人为源,SO_4^{2-} 有小部分来自海盐和地壳,可能来自海底火山活动和我国西北盐碱地,但人为源仍是主导。两地降水中的 Mg^{2+} 和 K^+ 均以非海盐源为主,城区的非海盐源比例略大于乡村,Mg^{2+} 主要来自于地壳风化,K^+ 则主要来源于生物质燃烧或地表岩石矿物风化等非海盐源。Na^+ 的来源两地有较大的差别,城区 Na^+ 主要由非海盐源贡献,而乡村的 Na^+ 主要来自海盐源,这是因为城区采样点附近的光明化工厂主要生产烧碱(NaOH),大量的工厂废气使城区降水中的 Na^+ 显著偏高。F^- 和 NH_4^+ 全部由人为源贡献。F^- 主要来自煤炭燃烧或电解铝等人为源,NH_4^+ 主要来自农田氮肥使用及家畜饲养及生物粪便排放等。

3 结 论

(1) 渭南地区城区降水离子总浓度平均值为 775.59 $\mu eq \cdot L^{-1}$,乡村降水离子总浓度平均值为 383.60 $\mu eq \cdot L^{-1}$,主要阳离子均为 Ca^{2+} 和 NH_4^+,主要阴离子均为 SO_4^{2-} 和 NO_3^-,各离子浓度城区为:$Ca^{2+} > NH_4^+ > SO_4^{2-} > NO_3^- > Na^+ > K^+ > Mg^{2+} > Cl^- > F^- > NO_2^-$,乡村为:$NH_4^+ > SO_4^{2-} > Ca^{2+} > NO_3^- > Mg^{2+} > Cl^- > Na^+ > K^+ > F^- > NO_2^-$。

(2) 受冬季供暖期煤炭用量增加、气候变化、降雨量等因素影响,城区和乡村降水总离子浓度表现出明显的季节变化,均为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季;与国内其他地区相比,研究区降水总离子浓度均明显高于瓦里关本底站,也高于南京、丽江等南方城

市,与同处西北地区的西安、太原、郑州等相当。

(3) 城区和乡村降水中的离子来源呈现出多样性特征,海盐源、地壳源和人为源共同制约着降水中各离子的浓度和分布。两地 NH_4^+ 和 F^- 均来自人为源,SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的 95% 以上由人为源贡献,Mg^{2+} 和 K^+ 均以非海盐源为主,且城区的非海盐源比例略大于乡村。城区降水中 Na^+ 的 79.11% 由非海盐源贡献,而乡村降水中 Na^+ 的 94.71% 来自海盐源。

参考文献(References):

〔1〕 Parungo F, Nagamoto C, Nolt I, et al. Chemical analysis of cloud-water collected Hawaii〔J〕. Journal of Geophysical Research, 1982, 87(11): 8 805 – 8 810.

〔2〕 韩燕,徐虹,毕晓辉,等. 降水对颗粒物的冲刷作用及其对雨水化学的影响〔J〕. 中国环境科学,2013,33(2):193 – 200.〔Han Yan, Xu Hong, Bi Xiaohui, et al. Changes of particulate matters during rain process and influence of that on chemical composition of precipitation in Hangzhou, China〔J〕. China Environmental Science, 2013, 33(2):193 – 200.〕

〔3〕 康世昌,丛志远. 青藏高原大气降水和气溶胶化学特征研究进展〔J〕. 冰川冻土,2006,28(3):371 – 379.〔Kang Shichang, Cong Zhiyuan. Progress in study on precipitation and aerosol chemistry in the Tibetan Plateau〔J〕. Journal of Glaciology and Geocryology, 2006, 28(3):371 – 379.〕

〔4〕 高晓栋,陈锡云,丁肇慰,等. 基于降水化学的北京城乡大气污染物差异探析〔J〕. 环境科学学报,2015,35(12):4 033 – 4 042.〔Gao Xiaodong, Chen Xiyun, Ding Zhaowei, et al. Investigation of the variation of atmospheric pollutants from chemical composition of precipitation along an urban-to-rural transect in Beijing〔J〕. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(12): 4 033 – 4 042.〕

〔5〕 孔然,郑祥民,黄文丹,等. 上海市区与郊区降水的离子组成特征及来源〔J〕. 城市环境与城市生态,2012(5):22 – 27.〔Kong Ran, Zheng Xiangmin, Huang Wendan, et al. Ion composition and its sources of rainwater from Shanghai urban and auburban areas〔J〕. Urban Environment & Urban Ecology, 2012(5):22 – 27.〕

〔6〕 卢爱刚,刘晖. 渭南市湿沉降汞的时间分布特征及其来源探究〔J〕. 干旱区资源与环境,2018,32(4):62 – 67.〔Lu Aigang, Liu Hui. Temporal distribution and sources of wet deposition mercury in Weinan city〔J〕. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2018, 32(4):62 – 67.〕

〔7〕 王晓艳,卢爱刚,蒋缠文,等. 渭南大气降水中氢氧同位素特征与水汽来源关系〔J〕. 干旱区资源与环境,2017,31(8):122 – 128.〔Wang Xiaoyan, Lu Aigang, Jiang Chanwen, et al. Characteristics of δD and $\delta^{18}O$ in precipitation and the moisture origin in Weinan〔J〕. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2017, 31(8):122 – 128.〕

〔8〕 卢爱刚,王少安,王晓艳. 渭南市降水中常量无机离子特征及其来源解析〔J〕. 环境科学学报,2016,36(6):2 187 – 2 194.〔Lu Aigang, Wang Shaoan, Wang Xiaoyan. Characteristics and source apportionment of constant inorganic ions in precipitation in Weinan〔J〕. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(6):2 187 – 2 194.〕

〔9〕 石春娥,邓学良,吴必文,等. 黄山降水酸度及电导率特征分析〔J〕. 环境科学,2013,34(5):1 964 – 1 972.〔Shi Chun'e, Deng Xueliang, Wu Biwen, et al. Characteristics of precipitation pH and conductivity at Mt. Huang〔J〕. Environmental Science, 2013, 34(5):1 964 – 1 972.〕

〔10〕 任丽红,陈建华,白志鹏,等. 海南五指山和福建武夷山降水离子组成及来源〔J〕. 环境科学研究,2012,25(4):404 – 410.〔Ren Lihong, Chen Jianhua, Bai Zhipeng, et al. Ionic composition and source analysis of precipitation at Wuzhi Mountain in Hainan Province and Wuyi Mountain in Fujian Province〔J〕. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(4):404 – 410.〕

〔11〕 赵亮,鲁群岷,李莉,等. 重庆万州区大气降水的化学特征〔J〕. 三峡环境与生态,2013,35(2):9 – 15.〔Zhao Liang, Lu Qunmin, Li Li, et al. Chemical characteristics of atmospheric precipitation at Wanzhou district of Chongqing〔J〕. Environment and Ecology in Three Gorges, 2013, 35(2):9 – 15.〕

〔12〕 Keene W C, Pszenny A A P, Galloway J N, et al. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation〔J〕. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1986, 91(D6):6 647 – 6 658.

〔13〕 肖辉,沈志来,黄美元. 西太平洋热带海域降水化学特征〔J〕. 环境科学学报,1993,13(2):143 – 149.〔Xiao Hui, Shen Zhilai, Huang Meiyuan. Chemical characteristics of tropical Western Pacific precipitation〔J〕. Acta Scientiae Circumstantiae, 1993, 13(2): 143 – 149.〕

〔14〕 Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table〔J〕. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, 28(8):1 273 – 1 285.

〔15〕 Anatolaki C, Tsitouridou R. Relationship between acidity and ionic composition of wet precipitation: A two years study at an urban site, Thessaloniki, Greece〔J〕. Atmospheric Research, 2009, 92(1):100 – 113.

〔16〕 Ahmed A F M, Singh R P, Elmubarak A H. Chemistry of atmospheric precipitation at the Western Arabian Gulf Coast〔J〕. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1990, 24(12): 2 927 – 2 934.

〔17〕 杨复沬,贺克斌,雷宇,等. 2001—2003 年间北京大气降水的化学特征〔J〕. 中国环境科学,2004,24(5):27 – 30.〔Yang Fumo, He Kebin, Lei Yu, et al. Chemical characters of atmospheric precipitation in Beijing in years of 2001 – 2003〔J〕. China Environmental Science, 2004, 24(5):27 – 30.〕

〔18〕 张占峰,王红磊,德力格尔,等. 瓦里关大气降水的化学特征〔J〕. 大气科学学报,2014,37(4):502 – 508.〔Zhang Zhanfeng, Wang Honglei, Deli Geer, et al. Chemistry characteristics of atmospheric precipitation in Waliguan〔J〕. Transactions of Atmospheric Sciences, 2014, 37(4):502 – 508.〕

〔19〕 Lu X W, Zhang X L, Li L Y, et al. Assessment of metals pollution and health risk in dust from nursery schools in Xi'an, China〔J〕. Environmental Research, 2014, 128:27 – 34.

〔20〕 郭连乐,齐飞艳,赵勇,等. 郑州市酸雨化学组成的变化分析〔J〕. 河南农业大学学报,2008,42(4):450 – 453.〔Guo Lianyue, Qi Feiyan, Zhao Yong, et al. Analysis on the change of chemical composition of ocid rain in Zhengzhou〔J〕. Journal of Henan Agricultural University, 2008, 42(4):450 – 453.〕

〔21〕 姚孟伟,郭晓方,闫雨龙,等. 太原市降水化学特征及来源分析〔J〕. 环境工程学报,2014,8(11):4 864 – 4 870.〔Yao Meng-

wei, Guo Xiaofang, Yan Yulong, et al. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Taiyuan, China〔J〕. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(11): 4 864 – 4 870.〕

〔22〕Tu J, Wang H S, Zhang Z F, et al. Trends in chemical composition of precipitation in Nanjing, China, during 1992 – 2003〔J〕. Atmospheric Research, 2005, 73(3): 283 – 298.

〔23〕李宗省,何元庆,院玲玲,等. 丽江市降水中常量离子的化学特征〔J〕. 环境化学, 2008, 27(5): 648 – 652.〔Li Zongxing, He Yuanqing, Yuan Lingling, et al. Chemical characteristics on major ions of rainwater in Lijiang City〔J〕. Environmental Chemistry, 2008, 27(5): 648 – 652.〕

〔24〕徐丹卉,葛宝珠,王自发,等. 2014 年北京地区云内云下的降水化学分析〔J〕. 环境科学学报, 2017, 37(9): 3 289 – 3 296.〔Xu Danhui, Ge Baozhu, Wang Zifa, et al. Below-cloud/in-cloud scavenging and chemical components in precipitation of Beijing in 2014〔J〕. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(9): 3 289 – 3 296.〕

〔25〕邓黄月. 上海市大气降水的化学组成分析及来源解析〔D〕. 上海: 华东师范大学, 2016.〔Deng Huangyue. The Chemical Characteristics of Precipitation and Their Source Analysis in Shanghai〔D〕. Shanghai: East China Normal University, 2016.〕

〔26〕张苗云,王世杰,张迎,等. 金华市大气降水的化学组成特征及来源解析〔J〕. 中国环境监测, 2007, 23(6): 86 – 92.〔Zhang Miaoyun, Wang Shijie, Zhang Ying, et al. Analysis on the origin and characteristics of chemical composition of precipitation in Jinhua〔J〕. Environmental Monitoring in China, 2007, 23(6): 86 – 92.〕

〔27〕Huang D Y, Xu Y G, Peng P, et al. Chemical composition and seasonal variation of acid deposition in Guangzhou, South China: Comparison with precipitation in other major Chinese cities〔J〕. Environmental Pollution, 2009, 157(1): 35.

Difference of Atmospheric Pollution between Urban and Rural Areas in Weinan Based on Chemical Composition in Rainwater

LU Ai-gang[1], LIU Hui[2]

(1. *Shaanxi Province Key Laboratory for Ecology and Environment of River Wetlands/College of Agriculture Business, Weinan Normal University, Weinan* 714000, *Shaanxi, China*;
2. *School of Geography and Ocean Science, Nanjing University, Nanjing* 210023, *Jiangsu, China*)

Abstract: The data of main ion concentrations in rainwater were collected from the urban and rural areas in Weinan City, China during the period from June 2013 to September 2014. The Trend Analysis and Enrichment Factor methods were used to analyze the chemical characteristics of constant ions. The Source Contribution method was used to explore the potential sources. The results showed that the average value of total concentration of ions in urban area (775.59 μeq · L^{-1}) was much higher than that in rural area (383.60 μeq · L^{-1}) due to the influence of human activities. The main cations in both areas were Ca^{2+} and NH_4^+, accounting for 80.05% and 89.82% of the total cation concentration, respectively. The main anions in both areas were SO_4^{2-} and NO_3^-, accounting for 93.54% and 92.51% of the total anion concentration, respectively. The concentration of ions in rainwater was in an order of $Ca^{2+} > NH_4^+ > SO_4^{2-} > NO_3^- > Na^+ > K^+ > Mg^{2+} > Cl^- > F^- > NO_2^-$, and that in rural area was in an order of $NH_4^+ > SO_4^{2-} > Ca^{2+} > NO_3^- > Mg^{2+} > Cl^- > Na^+ > K^+ > F^- > NO_2^-$. Affected by the emission sources, rainfall and meteorological factors, the seasonal differences of total ion concentrations were significant, and they were in an order of winter > autumn > spring > summer. According to the quantitative source analysis, the ion concentrations in rainwater were affected by anthropogenic sources in both urban and rural areas. All sources of NH_4^+ and F^- were anthropogenic, and >95% SO_4^{2-} and NO_3^- were also contributed by anthropogenic sources. Mg^{2+} and K^+ were mainly from non-seasalt sources, and the proportion of non-seasalt sources in urban area was slightly higher than that in rural area. Na^+ in urban area was mainly contributed by non-seasalt sources, but it was mainly from the seasalt sources in rural area.

Key words: precipitation chemistry; contribution rate; anthropogenic source; atmospheric pollution; rural-urban difference; Weinan